

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 8 AVRIL 1942.

PRÉSIDENCE DE M. ERNEST ESCLANGON.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ANATOMIE COMPARÉE. — *Sur la relation de la grandeur du cerveau à la grandeur du corps.* Note de M. LOUIS LAPICQUE.

L'interprétation physiologique de la grandeur du cerveau est un problème séculaire qui n'a pas encore reçu sa solution. On sait que cette grandeur est fonction de la masse du corps sans lui être proportionnelle. Eugène Dubois (1937) a montré qu'entre les espèces animales on exprime pratiquement cette fonction en écrivant

$$E = KP^{0,56}$$

(E, poids de l'encéphale; P, poids du corps). Le coefficient K, égal entre espèces semblables (exemple, le Chat, la Panthère et le Tigre), varie très largement d'une famille zoologique à une autre, depuis 0,08 chez la Souris et le Rat, jusqu'à 0,70 chez les Singes anthropoïdes; celui de l'Homme est encore bien plus élevé, 2,72.

Cette façon de calculer le *poids relatif* de l'encéphale a fait disparaître les paradoxes auxquels se heurtaient les philosophes de la Nature quand ils cherchaient à relier le niveau d'intelligence avec la grandeur du cerveau, prenant pour mesure de celui-ci, soit son poids absolu, soit le quotient de ce poids par le poids du corps (poids relatif de Cuvier). Éliminant d'une façon exacte la différence des poids corporels, elle a permis des comparaisons intéressantes par le coefficient K. Mais elle ne nous apprend rien sur la façon dont la grandeur du corps influence le poids cérébral.

La formule de Dubois est simplement une application, la première je crois, à l'anatomie comparée de la formule générale

$$y = ax^b,$$

dont la souplesse, due à ses deux paramètres arbitraires, est souvent fort commode pour interpoler une relation quantitative, mais elle n'a rien de rationnel. Notamment ici l'exposant 0,56, dont la valeur purement abstraite est en fait très étendue, s'appliquant aux Oiseaux comme aux Mammifères, sur une gamme de poids corporels allant du déca-gramme à la tonne, est difficilement intelligible.

On ne sait même pas de quelle nature est l'élément corporel qu'il faut faire entrer en ligne de compte.



Il a été proposé diverses hypothèses faisant intervenir la force musculaire ou la grandeur des échanges respiratoires, proportionnelles l'une de l'autre à la puissance  $2/3$  du poids du corps. Sans même préciser par quel mécanisme, il paraissait logique de faire intervenir, au lieu de masses, des surfaces homologues, notamment des surfaces sensibles; mais en fait 0,66 est trop fort comme exposant de relation.

J'avais pensé depuis longtemps qu'un renseignement capital serait le nombre des communications de l'encéphale avec le corps, c'est-à-dire le nombre des fibres nerveuses qui en partent ou qui y arrivent, des surfaces homologues pouvant, suivant la taille de l'individu, être innervées avec des densités différentes. Un premier essai dans ce sens, effectué en 1923, m'avait donné, pour le nombre de fibres composant le nerf sciatique des Souris et des Rats, la proportionnalité à la puissance 0,42 du poids du corps; cette donnée m'avait paru satisfaisante <sup>(1)</sup>.

Mais des recherches récentes avec M. et M<sup>me</sup> Desoille d'une part, avec M. André Pezard et M<sup>me</sup> Senègre d'autre part, ont montré qu'il fallait, à ce point de vue, distinguer, parmi les fibres périphériques, celles qui, appartenant au système sympathique, servent aux fonctions végétatives et celles qui conduisent la sensation ou la volonté. Les premières croissent en nombre suivant la puissance 0,50 du poids du corps, les secondes et les troisièmes suivant la puissance 0,25 de ce poids <sup>(2)</sup>. Il s'agit, ainsi que pour la formule de Dubois, de lois *allométriques*, comme on dit maintenant, concernant des relations purement numériques; la différence de ces lois, pour l'innervation inconsciente d'une part et l'innervation consciente d'autre part, est curieuse; mais elle ne fait que compliquer notre problème. Quel est le nombre qu'il faut considérer comme représentant vis-à-vis de l'encéphale la grandeur du corps?

J'ai voulu reprendre la question sur une autre base expérimentale et compter l'ensemble des fibres nerveuses qui unissent la tête au tronc et aux membres, c'est-à-dire dans la moelle à son entrée dans le crâne. Une telle computation au sens strict est pratiquement impossible en raison du nombre énorme d'unités en cause, joint à leur très grande hétérogénéité. Comme il s'agit de grandeurs relatives, j'ai substitué à ce compte la surface occupée par la somme des fibres sur une coupe transversale, c'est-à-dire la surface de section droite de la substance blanche de la moelle. La coupe pratiquée dans ce but doit être déplacée notablement du côté caudal, de façon à éviter la complexité de la structure bulbaire, dans laquelle les faisceaux blancs sont entremêlés de substance grise et souvent obliques; en principe, me fondant sur un travail classique de Stilling chez l'Homme, je me suis placé à la hauteur de la troisième vertèbre cervicale.

La coupe, colorée au Weigert ou imprégnée à l'acide osmique, était projetée dans une chambre noire sous des grossissements de 10 à 50 diamètres et dessinée sur un papier fort; le dessin était découpé, pesé, puis la surface de la substance blanche calculée d'après ce poids. En raison des rétractions et des étalements variables qui se produisent au cours des manipulations, on n'obtient pas de mesures bien fixes. D'autre part, je n'ai pu encore opérer

---

<sup>(1)</sup> L. LAPICQUE et A. GIROUD, *C. R. Soc. Biol.*, 88, 1923, p. 43.

<sup>(2)</sup> *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, pp. 894 et 897.



que sur l'Homme et sur les animaux communs de laboratoire. Je me propose d'étendre et de préciser cette recherche. Mais les chiffres obtenus <sup>(3)</sup> aboutissent déjà à des résultats généraux assurés et, en ce moment, il serait imprudent de ma part de compter sur l'avenir; je vais donc donner sommairement ces résultats avec des valeurs provisoires.

Chez la Souris, le Rat, le Lapin, le Chien et l'Homme, la demi-surface S de la substance blanche de la moelle un peu au-dessous du bulbe, en millimètres carrés, peut être exprimée en fonction du poids de corps P, en grammes, par la formule

$$S = P^{0,46} (0,18 \pm 0,02).$$

Mais, ce qu'il nous faut, c'est un nombre de fibres; la surface en question n'est pas proportionnelle à ce nombre, car la grosseur des fibres nerveuses n'est pas indépendante de la grandeur des corps. Sur des coupes du nerf phrénique, réunies pour une recherche précédente, j'ai calculé que le diamètre des fibres suivait la puissance 0,12 ou 0,13 du poids du corps; cette relation m'a paru valoir pour les grosses fibres du cordon antérolatéral de la moelle; leur surface individuelle varierait donc comme la puissance 0,24 ou 0,25 du poids du corps. En faisant la différence des exposants et généralisant, on trouve que le nombre des fibres dans la surface mesurée varie comme la puissance 0,20 ou 0,22 du poids du corps. C'est voisin de la puissance 0,25 antérieurement obtenue pour le nombre de fibres observé dans des nerfs périphériques, mais plus petit, semble-t-il. Ceci est un des points à préciser.

L'exposant est de toute façon bien au-dessous de la valeur qui figure dans la loi de Dubois. Mais le poids (ou le volume) de l'encéphale visé par cette formule doit, comme la surface de la moelle, être transformé en nombre d'éléments. Or le volume des corps de neurones centraux est lui-même fonction de la grandeur du corps; Dubois, réunissant les données sur ce sujet éparses dans la science <sup>(4)</sup>, a montré que toutes ces données concordent vers la proportionnalité à la puissance 0,28 du poids du corps; si le calcul sur cette base était légitime, la variation du nombre des neurones encéphaliques serait proportionnelle à  $P^{0,28}$ , c'est-à-dire assez voisine de celle que nous avons constatée pour les fibres nerveuses somatiques en général. Mais A. Pezard a trouvé, par des mesures directes, que le nombre des cellules de Purkinje dans le cervelet est quasi indépendant de la grandeur du corps <sup>(5)</sup>.

Voici qui est encore plus troublant : la relation entre le nombre des fibres nerveuses médullaires et le poids du corps ne présente pas trace de la gradua-

(3) Avec la collaboration technique de M<sup>me</sup> Senègre. Les trop rares chiffres que j'ai pu recueillir chez les Oiseaux indiquent pour ceux-ci une loi parallèle notablement au-dessous de celle des Mammifères.

(4) Konink. Akad. v. Wettens. te Amsterdam, *Proceedings*, 25, 1922, p. 13.

(5) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1530, et *Thèse de Sciences*, Paris, 1940.



tion si ample qui caractérise les espèces quand il s'agit du poid de l'encéphale. Cette indépendance avait déjà été notée par rapport au nombre des fibres périphériques (\*).

Le développement quantitatif du cerveau apparaît ainsi largement indépendant de celui du système nerveux somatique et tous les raisonnements antérieurement esquissés s'écroulent. L'interprétation de la grandeur du cerveau devra être cherchée dans des considérations nouvelles.

**M. MAURICE CAULLERY** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de faire hommage à l'Académie d'un volume nouvellement paru, *Biologie des Abeilles* (\*), à la rédaction duquel j'ai participé avec divers collaborateurs (\*\*).

Ce volume reproduit des conférences faites en 1941 à l'Institut Pasteur et visant à rassembler l'ensemble des données essentielles sur la vie des Abeilles, pour faciliter, sur une base rationnelle, la pratique de l'Apiculture.

### CORRESPONDANCE.

**L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE DE BELGIQUE** exprime des condoléances à l'occasion de la mort de *M. François-Xavier Lesbre*.

ASTRONOMIE. — *Étude photométrique et colorimétrique de l'éclipse totale de lune des 2 et 3 mars 1942*. Note (\*) de MM. **GILBERT ROUGIER** et **JEAN DUBOIS**, présentée par M. Ernest Esclangon.

L'éclipse de lune a été observée par très beau temps à l'Observatoire de Bordeaux depuis son début et pendant toute la durée de la totalité. Le brouillard, qui s'est élevé le 3 mars à 1<sup>h</sup>45<sup>m</sup> T. U., a interrompu les mesures photométriques pendant la sortie de l'ombre.

Nous avons exécuté les observations avec le photomètre à œil-de-chat de 105<sup>mm</sup> d'ouverture que nous utilisons pour les mesures de la lumière cendrée. Nous avons ainsi comparé la brillance des deux bords opposés de la lune qui, à chaque instant, se trouvent sur le rayon vecteur ayant son origine au centre de l'ombre. Un diaphragme iris limite dans le plan focal le champ utilisé. La largeur angulaire des deux plages contiguës que l'observateur égalise avec

---

(\*) *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 900.

(\*) Paris, 1942, 240 p., 69 fig., 20 planches hors texte.

(\*\*) P. GRASSE, L. BERLAND, P. GRENIER, M<sup>lle</sup> G. COUSIN, M. MATHIS, E. ROUBAUD.

(1) Séance du 23 mars 1942.



l'œil-de-chat est seulement de 1'. Nous avons obtenu avant l'entrée de la lune dans la pénombre les observations nécessaires pour tenir compte de la différence de brillance des deux bords en fonction de l'angle de position.

Pendant l'entrée de la lune dans la pénombre, nous avons déterminé la courbe de lumière en utilisant presque exclusivement l'écran vert, avec lequel les mesures sont plus faciles et plus précises. Au bord géométrique de l'ombre nous avons trouvé pour la densité de celle-ci, évaluée en magnitude,  $+7^m,25$ , valeur très voisine de celle obtenue antérieurement par M. Danjon <sup>(2)</sup>.

Les observations des éclipses des 26 septembre 1931 et 14 septembre 1932 avaient montré que sous écran bleu la lune devient invisible dès son entrée dans l'ombre; par suite notre programme ne comportait que des mesures photométriques sous écrans rouge et vert.

Mais, l'examen de la lune éclipsée dans l'équatorial de 8 pouces avec un grossissement de 80 fois ayant montré vers  $22^h30^m$  que le bord de l'ombre était pratiquement neutre sur une largeur d'environ 6' et que les détails lunaires se voyaient avec une très grande facilité dans toute la partie éclipsée, nous avons essayé aussitôt des mesures sous écran bleu et nous avons pu les poursuivre sans difficulté jusqu'au centre de l'ombre.

Le tableau suivant donne, en fonction de la distance au centre de l'ombre, la diminution de brillance de la lune, évaluée en magnitude, ainsi que les valeurs  $V - R$  et  $V - B$  qui caractérisent la coloration de la lune éclipsée.

D.	R $\lambda 7000 \text{ \AA.}$	V $\lambda 5300 \text{ \AA.}$	B $\lambda 4750 \text{ \AA.}$	$V - R.$	$V - B.$
0.....	$+10,68^m$	$+12,55^m$	$+13,60^m$	$+1,87^m$	$-1,05^m$
5.....	10,93	12,93	13,75	2,00	0,82
10.....	10,78	12,75	13,69	1,97	0,94
15.....	10,30	12,00	13,18	1,70	1,18
20.....	9,55	11,05	12,17	1,50	1,12
25.....	8,82	10,05	10,69	1,23	0,64
30.....	8,25	9,02	—	0,77	—
35.....	7,93	8,10	—	0,17	—
41.....	7,25	7,25	—	0	—

Le palier, très accusé, de la courbe de lumière au bord de l'ombre montre que la partie marginale de l'ombre était plus claire que le 26 septembre 1931, tandis que la partie centrale était plus sombre, aussi bien en lumière verte qu'en lumière rouge, les différences restant inférieures à 0,5 magnitude.

Les points, obtenus pendant la partie de la phase décroissante que nous avons pu observer, se placent sur la même courbe que ceux obtenus pendant la phase croissante. Les observations faites pendant la période où le bord de

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 716.



la lune avait dépassé le centre de l'ombre, entre  $2^h57^m$  et  $0^h46^m$  T.U., paraissent accuser une légère dissymétrie, beaucoup moindre toutefois que celle observée par l'un de nous pendant l'éclipse partielle du 14 septembre 1932 <sup>(1)</sup>.

ELECTRICITÉ. — *Conductibilité des gaz excités par les décharges de haute fréquence.* Note <sup>(1)</sup> de M. PIERRE MESNAGE, présentée par M. Aimé Cotton.

Parmi les travaux déjà publiés sur les décharges de haute fréquence dans les gaz raréfiés, celui de Félix Esclangon <sup>(2)</sup> marque un progrès, l'auteur ayant réussi à débrouiller l'ensemble des phénomènes. Il analyse en particulier les caractères des deux modes de décharge : le régime *électrostatique*, de faible brillance, qui ne diffère pas essentiellement de celui existant dans la colonne positive des tubes de Geissler et le régime *induit*, caractérisé par une grande brillance et une conductibilité élevée.

Les résultats d'Esclangon restent dans une large mesure qualitatifs. J'ai cherché d'abord à mesurer l'*impédance* des tubes à décharge : elle est certainement complexe, mais sa partie la plus importante est une *résistance ohmique*, dont la mesure est le premier problème à résoudre. La première condition à réaliser pour faire des mesures est de renoncer aux générateurs auto-excités dont le circuit oscillant contient le tube à décharge. Le tube à décharge doit être placé dans un circuit faiblement couplé à un oscillateur à excitation séparée ayant une grande réserve de puissance, de façon à réduire au minimum la réaction du tube sur le générateur.

L'oscillateur réalisé comporte trois étages ayant chacun deux lampes en push-pull, les lampes de puissance étant du type E1456 de la S.F.R. à refroidissement par eau, dont la tension-plaque est réglable de façon continue jusqu'à 5000 volts afin de faire varier la puissance. La fréquence est voisine de 25 mégacycles. Le tube à décharge est placé dans l'axe d'une self faisant partie d'un circuit accordé couplé par induction à l'oscillateur par une spire unique, placé dans un blindage séparé et ayant un pôle à la masse. La tension aux bornes de la self est mesurée par un *voltmètre de crête* (voir la figure) constitué d'une diode D de faible capacité capable de supporter une tension inverse élevée (kénotron redresseur pour rayons X) qui charge un condensateur C. La tension aux bornes de C est mesurée par un voltmètre à courant continu V de grande résistance. Si le débit de la diode était nul, elle serait égale à la tension de crête des oscillations : les corrections faites pour tenir compte du débit de la diode (qui est celui du voltmètre V, soit 0,25 mA pour 5000 volts) et de la durée de trajet

<sup>(1)</sup> *Bulletin de la Société astronomique de France*, 1933, p. 535.

<sup>(2)</sup> Séance du 2 mars 1942.

<sup>(2)</sup> *Annales de Physique*, 1, 1934, p. 267.



des électrons dans celle-ci, atteignent 10 % dans les cas les plus défavorables. La résistance du tube est déduite de la forme de la *courbe de résonance* du circuit, c'est-à-dire de l'étude de la tension aux bornes de la self en fonction de la capacité d'accord. On obtient ainsi le coefficient de surtension  $L\omega/R$ , d'où  $R$  si la self est connue.

Si l'on attribue au gaz une conductibilité  $\gamma$  définie comme le rapport de la densité de courant au champ électrique qui la crée, la connaissance de la résis-

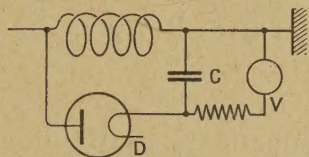


Fig. 1.

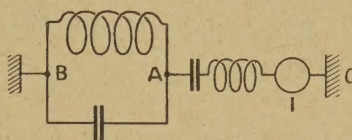


Fig. 2.

tance  $R$  et des dimensions de la self et du tube permet de calculer  $\gamma$ . Pour les faibles conductibilités, la solution complète exprimée au moyen de fonctions de Bessel est inutile et l'on peut se contenter de la relation

$$W = \frac{\pi}{16} \gamma A^2 \omega^2 r^4 \quad (A, \text{amplitude à la surface}).$$

Si l'on pose  $A = g I_0 = g \sqrt{2} I_{\text{eff}}$ , on a  $W = R I_{\text{eff}}^2$ , d'où

$$R = \frac{\pi}{8} \gamma g^2 \omega^2 r^4,$$

en omettant la puissance de 10 convenable à choisir suivant les unités.

Dans les présentes expériences la conductibilité en  $\text{ohm}^{-1}/\text{cm}$  est de 0,03 à 0,3 pour l'hydrogène, 0,2 à 0,4 et davantage pour le néon; elle est encore supérieure pour le mélange argon-vapeur de cadmium. La pression est de quelques dixièmes de millimètre de Hg, région du maximum de conductibilité pour la plupart des gaz. La conductibilité augmente rapidement avec le champ exciteur, en d'autres termes ces plasmas ont une *caractéristique volt-ampère* descendante, comme les arcs.

La méthode de mesure au moyen des courbes de résonance appelle l'objection suivante : comme au cours de la mesure l'intensité de la décharge varie, la résistance à mesurer varie aussi et ne peut être valablement déduite de la forme de la courbe de résonance. Cela est juste et l'est d'autant plus que la conductibilité est plus grande; c'est pourquoi les gaz très conducteurs (néon, argon) n'ont donné lieu qu'à des évaluations grossières. Une méthode correcte ne devant comporter de mesure que sur une décharge bien définie, le procédé suivant sera employé dans la suite. Le circuit oscillant accordé AB (*fig. 2*) contenant le tube sera excité en tension par un autre circuit AC couplé à l'oscillateur et lui-même accordé jouant le rôle de feeder. On mesure alors le courant  $I$  dans le feeder et la tension  $V$  entre A et B, on en déduit la résis-



tance  $V/I$  du circuit AB considéré comme circuit antirésonant, d'où sa résistance ohmique. Ceci exige l'emploi d'un ampèremètre étalonné pour la fréquence 25 mégacycles.

Quelques faits montrent d'ailleurs que les tubes à décharge ne sont pas de simples résistances ohmiques.

**ÉLECTROCHIMIE.** — *Théorie de la réduction électrolytique.* Note de M. **RENÉ AUDUBERT** et M<sup>lle</sup> **MARGUERITE QUINTIN**, transmise par M. Jacques Duclaux.

En étudiant un certain nombre de réductions électrolytiques, Haber et Russ ont montré que, en présence d'un dépolarisant RO, la variation de la surtension  $\eta$  de l'hydrogène en fonction de l'intensité  $I$  du courant pouvait être représentée par la relation

$$\eta = \varepsilon \frac{RT}{2\mathcal{F}} \text{Log} \frac{I}{k[\text{RO}][\text{H}]^2}.$$

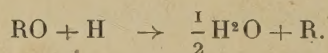
La théorie du phénomène, faite en considérant la cathode comme une électrode à hydrogène, les a conduits à la formule

$$\eta = \frac{RT}{2\mathcal{F}} \text{Log} \frac{I}{k[\text{RO}][\text{H}]^2},$$

qui ne rend donc compte de l'expérience que si l'on introduit un facteur de correction  $\varepsilon$  plus grand que l'unité.

On peut établir une théorie plus satisfaisante de la réduction électrolytique en faisant intervenir dans la décharge de l'ion  $\text{H}^+$  l'énergie d'activation de cet ion (Volmer).

Considérons la réduction d'un corps RO, schématiquement représentée par



Conformément au mécanisme général de la décharge des ions (R. Audubert), l'intensité du courant est donnée par

$$(1) \quad I = k_1[\text{H}^+] e^{-\frac{W_1 - \alpha\mathcal{F}\nu}{RT}} - k_2[\text{H}] e^{-\frac{W_2 + \beta\mathcal{F}\nu}{RT}}.$$

Le premier terme de cette équation se rapporte à la décharge de l'ion  $\text{H}^+$ , le deuxième au phénomène inverse d'ionisation  $\text{H} = \text{H}^+ + \Theta$ ;  $W_1$  et  $W_2$  représentent les énergies d'activation de deux processus auxquels correspondent des facteurs de transmission de l'énergie cinétique  $\alpha$  et  $\beta$ ;  $\nu$  désigne la différence de potentiel électrode/liquide.

D'autre part, en admettant qu'en régime permanent les phénomènes de



production et de consommation de l'hydrogène atomique s'équilibrent, on a

$$(2) \quad \frac{dH}{dt} = 0 = k_1[H^+]e^{-\frac{w_1 - \alpha F \nu}{RT}} - k_2[H]e^{-\frac{w_2 + \beta F \nu}{RT}} - k_3[RO][H] - k_4[H]^2 + k_5[H_2].$$

Si l'on considère comme négligeable le terme 4, ce qui est plausible, la concentration en hydrogène atomique étant très petite, on a

$$(3) \quad I - k_3[RO][H] - k_5[H_2] = 0.$$

Mais la concentration des molécules  $H_2$  peut être regardée comme sensiblement indépendante de l'intensité et égale, par suite, à sa valeur pour  $I = 0$ , c'est-à-dire

$$(4) \quad [H_2] = \frac{k_3}{k_5}[RO][H_0],$$

où  $H_0$  représente la concentration en hydrogène atomique pour une surtension nulle.

Des équations (1), (2), (3) et (4), on tire

$$(5) \quad I = \frac{k_1 k_3}{k_2} [H^+] [RO] \frac{e^{\frac{(\alpha + \beta) F \nu}{RT}} - e^{\frac{(\alpha + \beta) F \nu_0}{RT}}}{\frac{k_3}{k_2} [RO] e^{\frac{\beta F \nu}{RT}} + 1},$$

où  $\nu_0$  est le potentiel de l'électrode pour  $I = 0$  ( $\nu - \nu_0 = \eta$ ).

Cette formule peut se simplifier; dans le cas de faibles surtensions elle devient

$$(6) \quad I = \frac{k_1 k_3}{k_2} [H^+] [RO] e^{\frac{(\alpha + \beta) F \nu}{RT}} \left[ 1 - e^{-\frac{(\alpha + \beta) F \eta}{RT}} \right],$$

relation qui, dans le cas où le processus d'ionisation de l'atome d'hydrogène peut être négligé, n'est autre que celle vérifiée par Haber et Russ;  $(\alpha + \beta)$  représente donc ainsi l'inverse du terme de correction  $\epsilon$  exigé dans la théorie de ces auteurs.

Or de nombreuses expériences faites sur différents ions <sup>(1)</sup> montrent que  $(\alpha + \beta)$  est toujours inférieur à l'unité et tend vers cette dernière valeur lorsque la surtension tend vers zéro.

D'autre part, si l'on considère des surtensions élevées, la relation se réduit à

$$(7) \quad I = k_1 [H^+] e^{\frac{\alpha F \nu}{RT}},$$

formule identique à la relation classique de Tafel, dont on sait qu'elle est vérifiée par l'expérience pour des grandes surtensions où l'influence de la réduction sur la courbe potentiel-courant est négligeable, ce que la théorie de Haber ne permettait pas de prévoir.

Ainsi la théorie complète de la réduction électrolytique peut être faite en étendant à ce phénomène le mécanisme général de la décharge des ions vérifié déjà par l'un de nous dans plusieurs cas <sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> R. AUDURERT et S. CORNEVIN, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 265; R. AUDUBERT et E. VERDIER, *ibid.*, 214, 1942, p. 272.



PHOTOMÉTRIE. — *Une solution subjectivement homochrome du problème de la photométrie hétérochrome.* Note <sup>(1)</sup> de M. PIERRE FLEURY, transmise par M. Charles Fabry.

On sait quelles incertitudes comporte la photométrie des lumières diversement colorées : la méthode *directe* (plages juxtaposées) fournit souvent des résultats très dispersés ; celle de *cascade* accumule les risques d'erreurs ; celle de *papillotement*, la plus facile à mettre en œuvre, repose sur un critérium très artificiel, et ne s'accorde avec les précédentes que dans des conditions expérimentales encore discutées. On peut, il est vrai, rendre homochrome n'importe quelle mesure photométrique en utilisant des filtres colorés convenables, mais il faut déterminer leur facteur de transmission, ce qui est encore une opération hétérochrome.

On tend de plus en plus, lorsqu'on dispose des données spectrophotométriques nécessaires, à calculer le rapport des flux lumineux  $F$  et  $F'$  de deux faisceaux par la formule

$$\frac{F}{F'} = \frac{\int V_{\lambda} P_{\lambda} d\lambda}{\int V_{\lambda} P'_{\lambda} d\lambda},$$

$P_{\lambda}$  et  $P'_{\lambda}$  étant les *flux d'énergie monochromatiques* des deux lumières étudiées et  $V_{\lambda}$  le facteur de visibilité relative de la lumière simple de longueur d'onde  $\lambda$  (les intégrales étant étendues à l'ensemble du spectre visible). Les limites de validité du *principe d'additivité des flux lumineux dans un faisceau complexe*, sur lequel on se base ainsi, ont déjà été explorées, mais restent à préciser.

La détermination des valeurs  $V_{\lambda}$  à utiliser dans la relation ci-dessus peut être considérée comme fondamentale en photométrie. En 1924, une *courbe de visibilité relative* de l'œil moyen a été adoptée par la Commission Internationale de l'Éclairage, comme résultant de nombreuses mesures effectuées par les diverses méthodes que nous avons rappelées ; depuis 1935, des indications parfois contradictoires ont conduit plusieurs physiciens à proposer de modifier cette convention <sup>(2)</sup>.

Il semble possible d'apporter à cette étude une contribution nouvelle, en faisant appel à des comparaisons *subjectivement homochromes* de mélanges convenables de radiations différentes. Soient en effet quatre faisceaux monochromatiques de facteurs de visibilité relative  $V_1, V_2, V_3, V_4$ , géométriquement superposables : il est toujours possible de déterminer leurs flux

<sup>(1)</sup> Séance du 23 mars 1942.

<sup>(2)</sup> Voir notamment ARNDT, *Das Licht*, 6, 1936, p. 751 ; DRESLER, *ibid.*, 7, 1937, p. 81 ; RIECK, *ibid.*, 7, 1937, p. 213 ; PRESTON, *Proc. Phys. Soc.*, 50, 1938, p. 398 ; JAINSKI, *Thèse*, Berlin, 1938 ; JAGGI, *Helvetica Physica Acta*, 12, 1939, p. 77 et le Rapport du Comité d'études sur la photométrie visuelle (Hongrie) présenté à la dernière session de la Commission Internationale de l'Éclairage (Scheveningue, 1939).



d'énergie  $y_1 y_2 y_3 y_4$  pour que la somme de deux d'entre eux équilibre chromatiquement et photométriquement la somme des deux autres; on a alors  $V_1 y_1 + V_2 y_2 = V_3 y_3 + V_4 y_4$ .

En partant de cinq radiations monochromatiques, combinées quatre à quatre comme il vient d'être dit, on disposera de cinq relations linéaires et homogènes analogues à la précédente, d'où l'on déduira, en valeur relative, les cinq facteurs de visibilité correspondants, pour l'observateur considéré. L'emploi de radiations supplémentaires fournirait un nombre surabondant d'équations, dont certaines à rejeter comme entachées d'une trop grande incertitude; les autres offriraient une possibilité de contrôle du principe d'additivité.

L'un des coefficients  $y$  est parfois nul (équilibre de lumières spectrales jaunes par mélanges convenables de rouge et de vert), ou très petit (il suffit d'un faisceau bleu relativement peu intense pour modifier notablement la couleur du faisceau vert ou jaune auquel on l'associe), ce qui facilite les mesures correspondantes.

Nous tenterons d'obtenir de cette façon des résultats plus cohérents que par comparaison directe ou par papillotement, dès que nous disposerons des sources monochromatiques stables et intenses et des récepteurs physiques sensibles et fidèles indispensables à ces recherches.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la solvation des ions Li, Na, K, Cl, I dans l'alcool méthylique et dans l'acétophénone.* Note <sup>(1)</sup> de M<sup>lle</sup> MARGUERITE CORDIER, présentée par M. Aimé Cotton.

M. E. Darmois <sup>(2)</sup> a indiqué un nouveau procédé de calcul de la solvation des ions. En admettant la loi de Stokes, à partir de la mobilité de l'ion, on calcule son rayon, ce qui fournit le volume *réel* de l'ion; d'autre part, à partir des densités des solutions, en admettant l'additivité des volumes partiels, on calcule le volume *apparent* de l'ion. Ces volumes sont extrapolés en solutions infiniment étendues. Le volume apparent est au plus égal au volume réel. Dans le cas où ils sont différents, il suffit d'ajouter au volume apparent le volume de  $n$  molécules de solvant pour avoir le volume réel; d'où la valeur de  $n$ . Les données sont malheureusement peu sûres pour les densités dans les solvants autres que l'eau. C'est pourquoi la présente Note se borne à l'alcool méthylique et à l'acétophénone.

*Solutions dans l'alcool méthylique.* — Les données ont été les mesures de Herz et Anders <sup>(3)</sup>, Herz et Kuhn <sup>(4)</sup>, Ewart et Raikes <sup>(5)</sup>, Chéneveau <sup>(6)</sup>,

<sup>(1)</sup> Séance du 30 mars 1942.

<sup>(2)</sup> *J. de Phys. et le Radium*, 8, 1941, p. 1.

<sup>(3)</sup> *Zeit. für anorg. Chem.*, 55, 1907, p. 271.

<sup>(4)</sup> *Zeit. für anorg. Chem.*, 60, 1908, p. 152.

<sup>(5)</sup> *J. Chem. Soc. London*, 1926, p. 1907.

<sup>(6)</sup> *Sur les propriétés optiques des solutions*, Paris, 1913.



Humburg<sup>(7)</sup>, Getman<sup>(8)</sup> pour les densités, et les mesures de Walden<sup>(9)</sup> pour les conductibilités; elles étaient toutes faites à 25°. Les rayons, calculés d'après la loi de Stokes [ $r = 0,815z/u\eta$  (angström)], où  $z$  est la valence,  $u$  la mobilité limite,  $\eta$  la viscosité du solvant, et les volumes de Stokes (en angströms cubes) sont :

Ion.	$r$ (St.).	$V$ (St.).	$v$ app.	Solvatation.
Li <sup>+</sup> .....	3,83	235,6	—27	4
Na <sup>+</sup> .....	3,25	137,5	—11	2,2
K <sup>+</sup> .....	2,79	91	11	1,2
Cl <sup>—</sup> .....	2,89	101,1	(37)	1
I <sup>—</sup> .....	2,45	61,6	(62)	(0)

Les volumes apparents des molécules Li Cl, K Br, Na Br, K I, Na I ont été calculés d'après la méthode rappelée ci-dessus; pour déterminer les volumes apparents des ions, nous avons supposé que I<sup>—</sup>, étant un gros ion, n'est pas solvaté et nous avons admis que son volume apparent est égal à son volume réel; ce nombre est d'ailleurs sensiblement égal au volume dans l'eau, qui est 66. Le volume du méthanol est 67,5 A<sup>3</sup> par molécule. Les valeurs de la solvation sont indiquées dans la 5<sup>e</sup> colonne du tableau, les parenthèses se rapportent à des valeurs admises par hypothèse.

*Solution dans l'acétophénone.* — Les données utilisées ont été les mesures de Morgan et Lammert<sup>(10)</sup> et ne s'appliquent qu'aux molécules Li Cl, Li Br, K I, Na I.

Nous avons déterminé les mobilités de Li<sup>+</sup> et I<sup>—</sup> par application de la règle de Walden,  $u, \eta = \text{etc.}$ , ce qui nous a donné, pour Li<sup>+</sup>  $u = 14,77$ , pour I<sup>—</sup>  $u = 19,7$ ; nous en avons déduit les mobilités des autres ions par la règle d'additivité  $u_{\infty} + v_{\infty} = \Lambda_{\infty}$ . Le volume de l'acétophénone est 194,7 A<sup>3</sup> par molécule. Les résultats obtenus sont :

Ion.	$r$ (St.).	$V$ (St.).	$v$ app.	Solvatation.
Li <sup>+</sup> .....	3,28	147,7	—30	1
Na <sup>+</sup> .....	2,62	75,54	—28	$\neq 1/2$
K <sup>+</sup> .....	2,72	90,87	—19	$\neq 1/2$
Cl <sup>—</sup> .....	1,92	29,6	—	(0)
I <sup>—</sup> .....	2,46	62,57	(62)	(0)

Le volume de Stokes de I<sup>—</sup> étant encore voisin de 66, comme dans le cas précédent, nous avons supposé également que I<sup>—</sup> n'est pas solvaté.

Les solvations trouvées sont plus faibles dans le cas de l'acétophénone que dans celui du méthanol; ce résultat doit probablement s'expliquer par le fait que le moment dipolaire des acétones est beaucoup moins accessible que celui des alcools, comme l'ont déjà montré des mesures de polarisation d'orientation sur leurs solutions benzéniques.

La séance est levée à 15<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>.

L. B.

(7) *Zeits. für phys. Chem.*, 12, 1893, p. 401.

(8) *J. Am. Chem. Soc.*, 30, 1908, p. 1077.

(9) *Zeits. für phys. Chem.*, 123, 1926, p. 429.

(10) *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 1126.